

(19)

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: **1020020063681 A**

(43)Date of publication of application:
05.08.2002

(21)Application number: **1020010004262**

(22)Date of filing: **30.01.2001**

(71)Applicant: **BAE, JUN HYUN
BAIK, HONG KOO
LEE, SUNG MAN**

(72)Inventor: **BAE, JUN HYUN
BAIK, HONG KOO
JUNG, SANG HEON
KIM, U JIN
LEE, SEUNG JU
LEE, SUNG MAN**

(51)Int. Cl **H01M 6 /18**

(54) **THIN FILM ELECTROLYTE AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a thin film electrolyte having at least two network former, which is excellent in cycle property and stability and has low reactivity with electrodes and long cycle lifetime. CONSTITUTION: The thin film electrolyte contains Li, P, O, X, and Y atoms, wherein one of X and Y is a substance forming a network structure, such as Si, B, S, and the other is a substance modifying the network structure, such as Ag, N, S.

Best Available Copy

And the thin film electrolyte containing Li, P, O, Si, and N is produced by forming a target giving Li, P, O, Si and then sputtering under high vacuum and N₂ atmosphere.

copyright KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20010130)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20030318)

Patent registration number (1003854850000)

Date of registration (20030515)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

— Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.
H01N 6/18(11) 공개번호 특 2002-0063681
(43) 공개일자 2002년 10월 05일

(21) 출원번호 10-2001-0004262
(22) 출원일자 2001년 01월 30일
(71) 출원인 백홍구
서울 강남구 압구정2동 현대아파트 95동 202호
이성만
강원 춘천시 퇴계동 그린타운 168-201
배준현
서울특별시 동작구 사당2동 우성아파트 303동 1406호
(72) 발명자 백홍구
서울 강남구 압구정2동 현대아파트 95동 202호
이성만
강원 춘천시 퇴계동 그린타운 168-201
배준현
서울특별시 동작구 사당2동 우성아파트 303동 1406호
이승주
서울특별시강북구 수유5동408-18
김우진
서울특별시강남구 삼성동4-3진 흥푸른솔아파트502호
정상현
부산광역시금정구구서2동167-33
(74) 대리인 박장원

심사청구 : 있음

(54) 박막 전해질 및 그 제조 방법

요약

본 발명은 리튬 이온 전도 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 폴 이상의 네트워크 형성제를 갖는 박막 전지용 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다. 바람직하게는, Li-P-O-X-Y, 즉 5개의 원자를 함유하는 5원계 박막 전지용 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 여기서 X와 Y 중 어느 하나는 네트워크의 골격을 형성하는 물질이고, 다른 하나는 네트워크의 골격을 개질시켜 그 구조를 형성하는 물질이다. 본 발명의 구체예에 따르면, Li-P-O 및 Li-Si-O, 즉 두 개의 네트워크 형성제를 갖고, N을 네트워크 개질제로 갖는 5원계 박막 전지용 전해질이 바람직한 결과를 제공하였다.

도면

도 1

도 2

박막 전지용 전해질, 네트워크 형성제, 네트워크 개질제.

도 3

도면의 간단한 설명

도 1은 Li, P, O, 타겟 상에 Si 타겟이 모자이크된 형태를 도시한 것이다.

도 2 내지 도 3은 본 발명의 박막 전해질에 대한 임피던스를 측정한 결과를 도시한 것이다.

도 4는 본 발명의 박막 전해질에 대한 전압의 함수로서의 흐르는 전류를 도시한 것이다.

도 5는 Li-P-O-Li-Si-O 복합 타겟을 이용한 박막 전해질에 대한 임피던스를 측정한 결과를 도시한 것이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 박막 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 둘 이상의 네트워크 형성제를 갖는 박막 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

화학적 에너지를 전기적 에너지를 변화시키는 전지는 에너지 변환 효율이 높고 간편한 구조로 인해 널리 사용되어 왔다. 그 중에서 리튬 전지는 에너지 밀도가 높고 높은 전위를 갖고 있음으로 인해 오늘날 전지 분야에서 가장 연구가 활발히 진행되고 있는 것 중의 하나이다. 이러한 리튬 전지는 기본적으로 음극(예: 리튬금속, 리튬 합금, 및 리튬을 탈삽입시킬 수 있는 흑연), 양극(예: LiCoO_2 , LiMnO_2 , 및 V_2O_5) 및 전해질로 구성되어 있다. 그 중에서 오늘날 전지의 성능과 가장 밀접한 관계를 가지고 있는 것은 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 전해질이다.

리튬 전지를 전해질의 예로는 액체 전해질 및 고체 전해질을 들 수 있다. 액체 전해질은 종래 리튬 전지에 널리 사용된 전해질로서, 높은 이온 전도도를 나타낸다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 이것은 기본적으로 산 용액으로서 환경적으로 바람직하지 못하며, 누수에 따른 위험성을 내포하고 있다는 문제점을 안고 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 제시된 것이 고체 전해질이며, 이것은 크게 고체 고분자 전해질과 고체 옥사이드 전해질로 대별할 수 있다.

고체 고분자 전해질은 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로 이루어진 고분자 매트릭스가 리튬 이온에 대한 전도성을 갖는다는 발견에 기초하여, 현재, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 및 폴리비닐클로라이드(PVC) 등과 같은 다양한 조성의 고분자 전해질이 개발 중에 있다. 그러나, 이러한 고체 고분자 전해질은 기본적으로 벌크 전지에 사용되는 것을 전제로 한 것으로서, 전체 전지의 크기가 수 mm 이하의 박막 전지용 전해질로는 그 사용이 제한되어 있다.

고체 옥사이드 전해질은 새롭게 각광받고 있는 박막 전지용 전해질로서, 네트워크의 골격을 형성하는 네트워크 형성제 및 네트워크의 골격을 개질시키는 네트워크 개질제(network modifier)를 기본적으로 포함하고, 추가로 네트워크에 리튬이온의 첨가량을 증진시키는 네트워크 도핑제(network dopant)를 포함할 수 있다. 이러한 고체 옥사이드 전해질의 대표적 예로는 Li-P-O-N을 구성요소로 포함하고 있는 미국특허 제 5,338,625호 및 그의 분할 출원인 미국특허 제 5,455,126호를 들 수 있다. 상기 '625 및 '126 특허는 네트워크의 골격을 형성하는 네트워크 형성제로 Li-P-O를 갖고, 네트워크 골격의 절단, 축중합, 브랜칭(branching) 등에 의해 네트워크의 골격을 개질시켜 그물구조를 형성하는 네트워크 개질제(network modifier)로 N를 갖고 있다.

그러나, 상기의 미국특허에도 불구하고, 고체 옥사이드 전해질에 대한 개발은 아직 초기 단계에 머무르고 있으며, 다양한 형태의 고분자 옥사이드 전해질의 개발이 요청되고 있는 실정이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서 본 발명의 목적은 새로운 고체 옥사이드 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 두 개 이상의 네트워크 형성제를 갖는 고체 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 Li-P-O-X-Y의 5원계 고체 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 Li-P-O-Si-N의 5원계 고체 전해질을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 고체 전해질을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

상기한 본 발명의 목적들은 전해질 구성원소간의 물성을 제어하여 구성 성분들간의 결합력과 결합 구조를 변화시켜, 높은 리튬 이온 전도도, 낮은 전자전도도 및 구조적으로 안정한 그물구조를 형성하여 전극과 계면에서 안정한 전해질을 제공함에 의해 성취될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 박막 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는, 둘 이상의 네트워크 형성제를 갖는 박막 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다. 바람직하게는, Li-P-O-X-Y, 즉 5개의 원자를 함유하는 5원계 박막 전해질에 관한 것이다.

상기 X 및 Y 중 어느 하나는 네트워크의 골격을 형성하는 물질이고, 다른 하나는 네트워크의 골격을 개질시켜 그물 구조를 형성하는 물질이다. 네트워크의 골격을 형성하는 물질의 예로는 Si, B 및 S를 들 수 있고, 이들은 SiO_2 , B_2O_3 , GeS_2 , As_2S_3 등의 화합물에 의해 공급될 수 있다. 네트워크의 골격을 개질시켜 그물 구조를 형성하는 물질의 예로는 Ag, N 및 S를 들 수 있으며, 이들은 Ag_2O , Li_2S 및 Li_3N 등의 화합물에 의해 공급될 수 있다.

본 발명의 구체예에는 Li, P, O, Si 및 N의 5개의 원소를 함유하는 리튬 이온 전도 전해질이 개시되어 있다. 여기서, Li, P, O, Si는 네트워크의 골격을 형성하는 물질이고, N은 네트워크의 골격을 개질시켜 그물 구조를 형성하는 물질이다. 즉, 상기 전해질은 Li-P-O 및 Li-Si-O, 즉 두 개의 네트워크 형성제를 갖고, N을 네트워크 개질제로 갖는 5원계 전해질이다.

상기 박막 전해질을 제조하는 방법은 Li, P, O, Si를 제공할 수 있는 타겟을 형성하고, 고진공 N₂ 분위기 하에서 스퍼터링을 수행하여 Li, P, O, Si 및 N의 5개의 원소를 함유하는 박막을 형성하는 단계를 포함한다.

Li, P, O, Si를 제공할 수 있는 타겟의 형성은 Li₂PO₄ 타겟 상에 Si 또는 SiO₂ 모자이크 타겟을 위치시킴에 의해, 또는 Li₂PO₄ 및 Li₂SiO₃의 복합물을 함유하는 Li₂PO₄-Li₂SiO₃ 복합 타겟을 형성시킴에 의해 성취될 수 있으며, 또한 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

스퍼터링은 다양한 방법에 의해 수행될 수 있다. 그 예로는 N₂ 반응성 RF 스퍼터링, e-빔 증발기(e-beam evaporator) 및 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition) 등을 들 수 있다.

본 발명에 따른 전해질은 저온 공정에 의해 비정질 형태를 유지하며, 이것에 의해 높은 전하 이동체(charge carrier) 농도, 높은 배이컨시(vacancy) 또는 틈새 자리(interstitial site) 농도, 낮은 이온 이동 활성화 에너지에 의해 높은 이온 전도도를 갖는다. 본 발명의 전해질은 또한 첨가된 X 및 Y 물질이 네트워킹의 구조적 안정화에 기여하여, 각 원소간의 결합력, 결합 특성, 결합의 상대적 강도, 리튬 이온과의 반응성을 향상시켜 구조적 및 화학적으로 안정한 특성을 나타낸다. 따라서, 상기의 전해질은 박막 전지 뿐만 아니라 초소형 센서와 같은 여러 응용 분야에 사용될 수 있다.

실시예

아하, 아래의 실시예를 들어 본 발명의 보다 자세히 기술할 것이나, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

박막 전해질의 제조 방법

a) Si 타겟이 모자이크 된 Li₂PO₄ 타겟 제작

Li₂PO₄ 분말(일본고순도화학, 순도: 99.95% 이상) 20 g을 압착하여 2 인치 디스크 형태로 제작하였다. 압착된 디스크를 5°C/min의 승온 속도로 900°C로 승온시킨 후, 상기 온도에서 3시간 동안 열처리하여 Li₂PO₄ 타겟을 제작하였다. Si 웨이퍼를 0.7 cm × 0.7 cm 크기로 잘라 Si 타겟을 제조하고, 이것을 상기 Li₂PO₄ 타겟 상에 4, 5, 및 6개 각각 위치시켜 Si 타겟이 모자이크 된 Li₂PO₄ 타겟을 제조하였다. 도 1은 Li₂PO₄ 타겟(1) 상에 Si 모자이크 타겟(2)이 5개 위치하는 경우를 도시한 것이다.

b) 박막 전해질의 제작

챔버 내 진공을 2×10^{-6} torr까지 빼기하고, 챔버에 N₂ 가스(순도: 99.9999%)를 5sccm으로 넣어주면서 배기 밸브를 조절하여 챔버내의 진공이 5×10^{-6} torr가 유지되도록 하였다. 그 후, 스퍼터링 파워를 75W가 되도록 하고, 스퍼터링을 수행하는 동안 기판을 회전시키면서, RF 스퍼터링을 10시간 동안 실시하여, Li-P-O-Si-N을 함유하는 박막 전해질을 제작하였다.

실시예 2

이온 전도도의 측정

박막 전해질의 이온 전도도를 측정하기 위해, 실시예 1과 동일한 증착 조건 하에서, Al₂O₃ 기판 상에 하부 Pt 전극, 박막 전해질, 상부 Pt 전극 순으로 순차 증착시켜 Pt/박막 전해질/Pt 형태의 샌드위치 셀을 제작하였다. 상기와 같이 제조된 셀의 임피던스는 독일 Zahner사의 IM6e를 사용하였으며, 상기 셀의 OCY(Open Circuit voltage)에서 10 mV의 섭동(perturbation)을 가해 1Hz부터 10 Hz까지 측정하였으며, 그 결과를 도 2 내지 3에 나타내었다. 도 2는 2 인치 디스크 형태의 Li₂PO₄ 타겟 상에 0.7 cm × 0.7 cm 크기의 Si 모자이크 타겟이 4개 위치할 때의 임피던스를 나타낸 것이고, 도 3은 2인치 디스크 형태의 Li₂PO₄ 타겟 상에 0.7 cm × 0.7 cm 크기의 Si 모자이크 타겟이 5개 위치할 때의 임피던스를 나타낸 것이다. 측정된 상기 박막 전해질의 이온 전도도는 각각 1.8×10^{-6} 및 2.1×10^{-6} 이었으며, 타겟이 6개일 경우에는 1.6×10^{-6} S/cm 이었다 (전도도 = 1/저항).

실시예 3

사용 가능한 전압 영역의 측정

실시예 2 중에서 2인치 디스크 형태의 Li₂PO₄ 타겟 상에 0.7 cm × 0.7 cm 크기의 Si 모자이크 타겟을 5개 위치시켜 얻어진 박막 전해질을 포함하는 Pt/박막 전해질/Pt 형태의 샌드위치 셀을 사용하여 선형 스위프 전압법(linear sweep voltage method)으로 사용 가능한 전압 영역을 측정하였다. Monatech사의 홀방전기를 사용하였다. 10 mV/min의 속도로 전압을 sweep시키면서 셀에 흐르는 전류를 측정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 박막 전해질은 약 5.5 V의 최대 사용 전압 영역을 가졌다.

실시예 4

Si 타겟 대신에 SiO₂ 타겟을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 박막 전해질을 제조하였다. 이러한 방식으로 제조된 박막 전해질의 이온 전도도는 약 $1. \times 10^{-6}$ S/cm - 2×10^{-6} S/cm를 나타내었으며, 최대 사용 전압도 Si 타겟과 거의 동일한 결과를 제공하였다.

실시예 5

Li,PO₄:Li₂SiO₄ 복합 타겟을 이용한 박막 전해질의 제작

고순도의 Li₂PO₄ 분말과 Li₂SiO₄ 분말을 약 0.9-0.5:0.1-0.5의 중량비로 혼합하여 복합물을 형성한 후, 상기 복합물을 압착하여 2인치 디스크 형태로 제작하였다. 압착된 디스크를 5°C/min의 승온 속도로 900°C로 승온시킨 후, 상기 온도에서 3시간 동안 열처리하여 Li₂PO₄:Li₂SiO₄ 복합 타겟을 제작하였다. 챔버 내 진공을 2×10^{-6} torr까지 배기하고, 챔버에 N₂ 가스(순도: 99.9999%)를 5sccm으로 넣어주면서 배기 밸브를 조절하여 챔버내의 진공이 5×10^{-6} torr가 유지되도록 하였다. 그 후, 스퍼터링 파워를 75W가 되도록 하고, 스퍼터링을 수행하는 동안 기판을 회전시키면서, RF 스퍼터링을 10시간 동안 실시하여, Li-P-O-Si-N을 함유하는 박막 전해질을 제작하였다.

상기 방식으로 제조한 박막 전해질을 사용하여 이온 전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다. 도 5는 Li₂PO₄:Li₂SiO₄ 복합 타겟을 이용한 박막 전해질의 이온 전도도가 약 5×10^{-4} 내지 2×10^{-3} S/cm 정도를 갖는다는 것을 나타낸다.

상기 실시예에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 박막 전해질은 뛰어난 이온 전도도와 높은 최대 사용 전압을 갖는다. 또한, 상기 실시예는 Li-P-O-Si-N을 포함하는 박막 전해질에 대해서 기술되어 있으나, 상기 실시예를 다양한 네트워크 형성제 및 개질제에 적용하는 것은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

발명의 효과

본 발명의 리튬 이온 전도 전해질은 기존의 전해질에 비해 사미클 특성 및 안정성이 우수하고, 전극과의 반응성이 낮으며, 계속적인 충방전에도 안정하여 오랜 싸이클 수명을 갖는다. 이러한 물성으로 인하여 차세대 전지로 각광받고 있는 박막 전지 및 초소형 센서 등과 같은 여러 응용 분야에 사용될 수 있다.

또한, 본 발명의 전해질은 국내 우수 기업에서 축적된 박막 증착 기술을 응용하여 제조될 수 있음으로, 기존의 전해질이 해외로부터 제작 공정, 설비 및 기술을 이전해 용으로 발생하는 외화 유출 및 기술을 종속화로부터 벗어날 수 있기 때문에 국익의 증대화 국내 산업의 발전 및 관련 기술의 발전과 세계적으로 개발되고 있는 박막 전지 등의 응용 분야 기술을 선점할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

Li, P, O, X 및 Y로 구성되는 원자를 함유하고, 상기 X 및 Y 중 어느 하나는 네트워크의 골격을 형성하는 물질이고, 다른 하나는 네트워크의 골격을 개질시켜 그물 구조를 형성하는 물질인 5원계 박막 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 네트워크의 골격을 형성하는 물질이 Si, B 및 S로 구성되는 군에서 선택되는 것이 특징인 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 네트워크의 골격을 개질시켜 그물구조를 형성하는 물질이 As, N 및 S로 구성되는 군에서 선택되는 것이 특징인 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서, 네트워크의 골격을 형성하는 물질이 Si이고, 네트워크의 골격을 개질시키는 물질이 N인 것이 특징인 전해질.

청구항 5

a) Li, P, O, Si를 제공할 수 있는 타겟을 형성하고, b) 고진공 N₂ 분위기 하에서 스퍼터링을 수행하여 Li, P, O, Si 및 N의 5개의 원소를 함유하는 제4항에 따른 전해질을 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, Li, P, O, Si를 제공할 수 있는 타겟의 형성이 Li₂PO₄ 타겟 상에 Si 또는 SiO₂ 모자이크 타겟을 위치시킴에 의해, 또는 Li₂PO₄ 및 Li₂SiO₄의 복합물을 함유하는 Li₂PO₄:Li₂SiO₄ 복합 타겟을 형성시킴에 의해 성취되는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 전해질을 포함하는 박막 전지 또는 초소형 센서.

도면

Figure 1

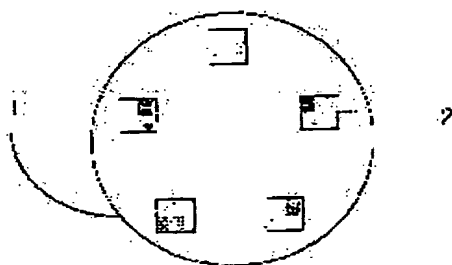


Figure 2

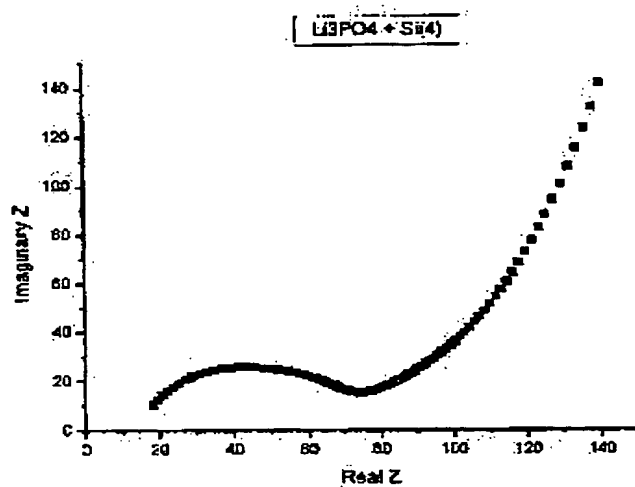
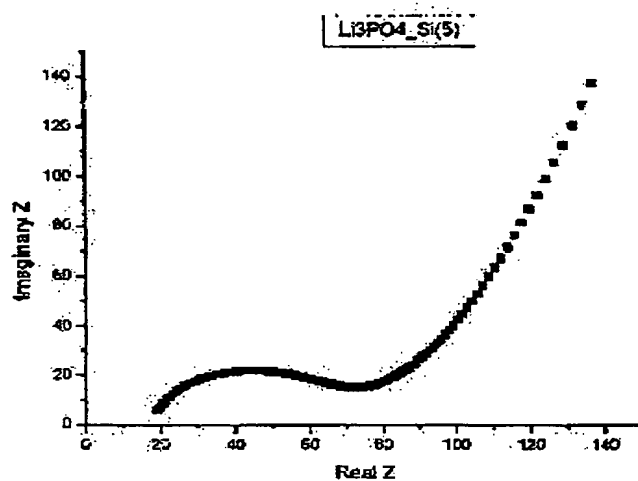
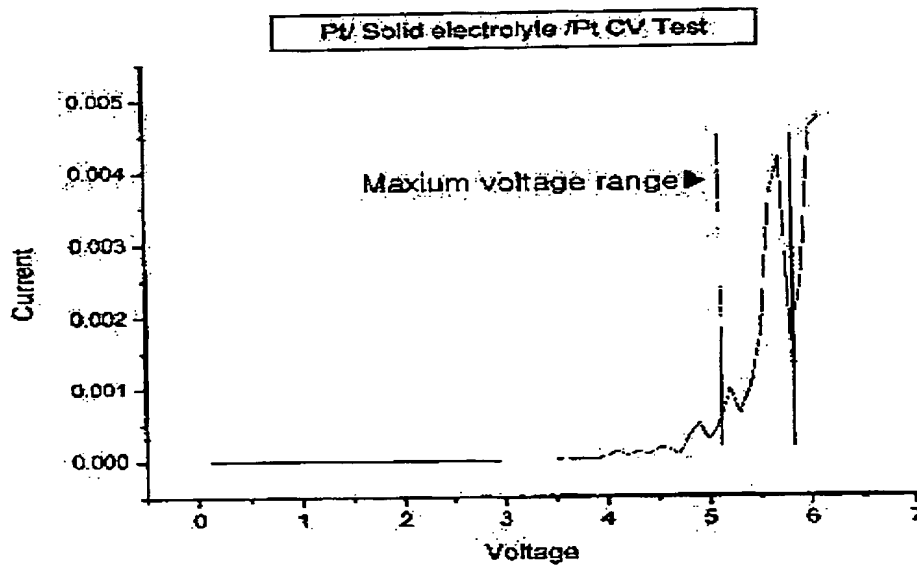


Figure 3



EP4



EP5

